

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-340727
 (43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.CI.

H01M 4/74
 H01M 4/04
 H01M 4/26
 H01M 10/04

(21)Application number : 09-146704
 (22)Date of filing : 04.06.1997

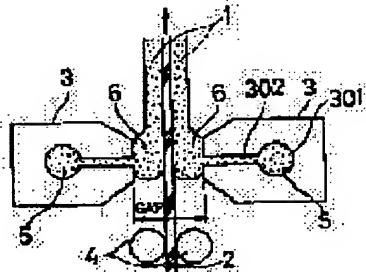
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 (72)Inventor : WATANABE MASARU
 OHATA TSUMORU
 SUMIHARA MASANORI
 SAMITSU TOKUAKI

(54) MANUFACTURE OF BATTERY ELECTRODE AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently apply paste to a porous current collector, enhance cycle characteristics and battery capacity, and suppress peeling off and falling off of an active material by adjusting the viscosity of active material paste to the specific rate of shear in the specified range.

SOLUTION: Shear is applied to active material paste 5 in a liquid reservoir 6, formed between the tip of a nozzle 3 and a current collector 2. The rate of shear depends on the dimension of a gap and the running velocity of the current collector. If the viscosity of the paste is 10 poises or less when the rate of shear is 1000 (l/sec), the fluidity of the paste 5 is high, and the paste 5 is filled uniformly in the small pores and cavities without remaining bubbles, and applied to the surface of the current collector 2 to form an active material layer 1 having a uniform thickness. If the viscosity is 10 poises or more when the rate of shear is 1 (l/sec), hanging down of the non-dried active material layer 1 in the period from coating of the paste 5 to drying is prevented, and an electrode plate having a uniform thickness is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.2004
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-340727

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51)Int.Cl.^a
H 01 M 4/74
4/04
4/26
10/04

識別記号

F I
H 01 M 4/74
4/04
4/26
10/04

Z
Z
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-146704

(22)出願日 平成9年(1997)6月4日

(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 渡辺 勝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 大畠 積
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 住原 正則
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 弁理士 松田 正道

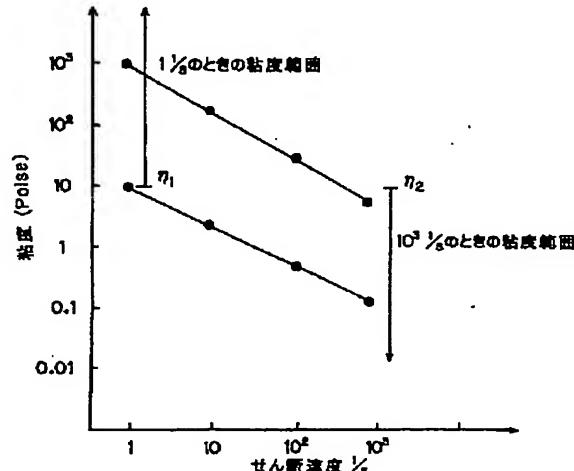
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池電極の製造方法及び電池

(57)【要約】

【課題】 多孔性の集電体に生産性よくベーストを塗布でき、サイクル特性の向上、活物質の剥離、脱落の抑制、電池容量の向上が可能な電池電極の製造方法が従来存在しないこと。

【解決手段】 多孔性の集電体2の両面に活物質ベースト5を対向する2つのノズル3で同時に塗布する電池電極の製造方法であって、ベースト5においてせん断速度1($1/\text{sec}$)のときの粘度 η_1 が10(Poise)以上、せん断速度1000($1/\text{sec}$)のときの粘度 η_2 が10(Poise)以下であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性の集電体の両面に活物質ペーストを対向する2つのノズルで同時に塗布する電池電極の製造方法であって、前記活物質ペーストは、せん断速度 $1(1/\text{sec})$ のときの粘度 η_1 が $10(\text{Poise})$ 以上、せん断速度 $1000(1/\text{sec})$ のときの粘度 η_2 が $10(\text{Poise})$ 以下であることを特徴とする電池電極の製造方法。

【請求項2】 前記ノズル先端と前記集電体との間の前記ペーストの圧力が $0.01\sim10\text{kg/cm}^2$ であることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項3】 前記集電体の両面に間欠的に活物質ペーストを塗布形成することを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項4】 前記集電体は不織布状、エンボス加工状、金網状、パンチング状、又は、ラスマタル状であることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項5】 前記多孔性の集電体は、ひとつの開孔面積が $0.01\sim50\text{mm}^2$ の範囲であり、且つ開孔率が $10\sim90\%$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項6】 前記多孔性の集電体は、ひとつの開孔面積が $0.1\sim5\text{mm}^2$ の範囲であり、且つ開孔率が $20\sim60\%$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項7】 前記集電体は、エンボスの凹凸の高さが最大で $300\mu\text{m}$ であるエンボス加工されたものであることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項8】 前記集電体は、一本の金属繊維の直径が $2\sim20\mu\text{m}$ 、 $10\sim300$ メッシュの範囲である金網状であることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項9】 ひとつの開孔面積が $0.01\sim50\text{mm}^2$ の範囲であり、且つ開孔率が $10\sim90\%$ の範囲である多孔性の集電体に、請求項1記載の方法により、活物質層を塗布形成した極板を備えたことを特徴とする電池。

【請求項10】 前記多孔性の集電体は、ひとつの開孔面積が $0.1\sim5\text{mm}^2$ の範囲であり、且つ開孔率が $20\sim60\%$ の範囲であることを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項11】 不織布状の、エンボス加工された、金網状の、又は、ラスマタル状の集電体に、請求項1記載の方法により活物質層を塗布形成した極板を備えたことを特徴とする電池。

【請求項12】 前記多孔性集電体は、パンチング状であることを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項13】 前記集電体は、エンボスの凹凸の高さが最大で $300\mu\text{m}$ であるエンボス加工された集電体であることを特徴とする請求項11記載の電池。

【請求項14】 前記集電体は、一本の金属繊維の直径が $2\sim20\mu\text{m}$ 、 $10\sim300$ メッシュの範囲である金網状の集電体であることを特徴とする請求項11記載の電池。

【請求項15】 多孔性集電体の厚みが $5\sim30\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項9又は、11記載の電池。

【請求項16】 多孔性集電体の厚みが $5\sim30\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項17】 多孔性集電体の表裏の活物質層重量差が $\pm 5\%$ 以内であることを特徴とする請求項9又は、11記載の電池。

【請求項18】 多孔性集電体の表裏の活物質層重量差が $\pm 3\%$ 以内であることを特徴とする請求項9又は、11記載の電池。

【請求項19】 ノズル間のギャップが $0.1\sim1\text{mm}$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン2次電池などの電池に使用される電極の製造方法と電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン2次電池の電極の製造方法としては、 LiCoO_2 などのリチウム含有金属を含む正極の活物質ペースト及び炭素材を含む負極活物質ペースト（以下ペーストと略す）をノズルから吐出させ、バックアップロールに巻回して走行する集電体の片面に塗布、乾燥した後、さらに裏面にも同様の方法で塗布、乾燥する方法（特開平7-65816号公報）、集電体をバックアップロールに巻回して、所定のペースト溜とブレードによりペーストを集電体の片面に塗布、乾燥した後、同様の方法で裏面にも塗布する方法（特開平4-242071号公報）などが提案されている。

【0003】 またリチウムイオン2次電池の集電体としては正極用としてアルミ箔、負極用として銅箔を用いることが一般に知られている。しかし巻回電極としたときの負極における外周側と内周側に対するリチウムのドープ・脱ドープが不均一となりサイクル特性が低下する問題があるため、集電体として金属繊維シートを用いるもの（特開平8-180878号公報）が提案されている。また、電極は集電体の上に片側の厚みで $100\sim200\mu\text{m}$ の活物質層を両面に形成してあるため、巻回したときに集電体から活物質層が剥がれたり、欠け落ちたりしやすく、その結果集電体と活物質層との接触面積が少なくなるので導電率が低下するという問題がある。これに対しては複数個の孔を有する集電体の表面に活物質を設け、不活性気体中で焼結体とすることで集電体に活

物質を固定するもの（特開平8-250109号公報）が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】リチウムのドープ・脱ドープの均一化や集電体からの活物質の剥離、脱落の抑制のためには上記した集電体を用いることが効果的であるが、いずれも集電体に何らかの孔が設けられている。このような多孔性の集電体に従来の電極の製造方法でペーストを塗布しようとすると、片面しか塗布できないことと、孔からペーストが漏れてバックアップロールを汚し生産不可能となる等の致命的課題がある。

【0005】また多孔性集電体の孔内部にペーストを充填しようとしても、空気が残存して空洞が生じやすい。このため、結局、集電体と活物質とが固定できずに活物質の剥離、脱落が生じたり、空洞分で電池容量が低下したり、ペースト塗布後の乾燥時に空洞が膨張して極板の平坦性が損なわれ、サイクル特性の劣化などの致命的課題が生じる。

【0006】これらの課題の解決策は、上記特開平8-180878号、8-250109号公報には示されていない。

【0007】本発明は、多孔性の集電体に生産性よくペーストを塗布でき、サイクル特性の向上、活物質の剥離、脱落の抑制、電池容量の向上が可能な電池電極の製造方法と電池を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、多孔性の集電体の両面に活物質ペーストを対向する2つのノズルで同時に塗布する電池電極の製造方法であって、前記ペーストにおいてせん断速度 1 (1/sec) のときの粘度 η_1 が 10 (Poise) 以上、せん断速度 1000 (1/sec) のときの粘度 η_2 が 10 (Poise) 以下であることを特徴とする。

【0009】請求項9の発明は、ひとつの開孔面積が $0.01\sim 50\text{ mm}^2$ の範囲であり、且つ開孔率が $10\sim 90\%$ の範囲である多孔性の集電体に請求項1記載の方法により、活物質層を塗布形成した極板を用いることを特徴とする電池である。

【0010】請求項11の発明は、不織布状の、エンボス加工された、金網状の、又は、ラスマタル状の集電体に、請求項1記載の方法により活物質層を塗布形成した極板を備えたことを特徴とする電池である。

【0011】

【実施の形態】以下に、本発明をその実施の形態を示す図面に基づいて説明する。

（実施の形態1）図1に、本発明にかかる第1の実施の形態の概略図を示す。多孔性の集電体2を左右一対のノズル3の先端間に形成したギャップ（gap）の略中央に通過させる。多孔性集電体2については後述する。ノズル3へはポンプ（図示無し）により所定の塗布厚み

となる量の活物質ペースト5（以下ペーストと略す）を供給する。ペースト5は、まずマニホールド301内部に供給され、ここでノズル3の塗布幅方向に圧力が均一化されて、スリット302に流れ込み、先端から押し出され集電体2に幅方向で、両面に同時に且つ均一に塗布される。集電体2をギャップの略中央へ導くための集電体位置規制具4をノズル3の上流側や、必要に応じて図示していないが下流側へも設けても良い。位置規制具4はロールやバーで構成される。このように集電体2の両面に同時にペーストを塗布することで、従来の方法のようにバックアップロールを汚したりという生産上の致命的問題は解決できる。ペースト5を塗布し、活物質層1を形成した後、乾燥、巻き取り工程に到り、極板となる。

【0012】本実施の形態における第1の特徴は、ペーストのレオロジー特性である。図2に示すように、通常のペーストはせん断速度の増加とともに粘度が低下するチキソトロピックな性質を有しており、しかもせん断速度 1 (1/sec) のときの粘度が 10 (Poise) 以上で且つ、せん断速度 1000 (1/sec) のときの粘度が 10 (Poise) 以下である。従って、本実施の形態においては、前記粘度範囲内であれば、ニュートニア流動を示すものも含まれる。ここでせん断速度の測定器はレオメトリックス社のフリュードスペクトロメータ；RFS-2で、測定ヘッドをコーン・ブレートタイプとし、測定法はせん断速度を変更して、所定のせん断速度における粘度の値を得たものである。

【0013】ノズル3の先端部と集電体2との間で形成される液溜まり6では、ペースト6に対してせん断が付与される。このときのせん断速度はギャップの寸法Xと集電体2の走行速度Vで決まり、一方のノズル3の先端部におけるせん断速度は $2\cdot V/X$ で得られる。通常の生産においてはこの先端部でのせん断速度は、約 1000 (1/sec) である。本発明者らはこのノズル3の先端部におけるせん断速度でのペースト粘度と多孔性の集電体2の小さな孔に充填される状態との関係を検討した。その結果、せん断速度 1000 (1/sec) で 10 (Poise) 以下であれば、ペーストの流動性が良いために小さい孔に空洞や気泡を残さず、均一に充填でき、且つ集電体表面へも均一な厚みで活物質層を塗布形成できることを見いだした。この粘度よりも高いと集電体2の小さな孔へはペーストは流れ込まず空洞や気泡を残し、電池用の電極として致命的な問題である、活物質層の剥離脱落や電池容量の低下、サイクル特性の劣化を引き起こす。

【0014】またペースト5が集電体2に塗布された後、乾燥するまでの間に、未乾燥状態の活物質層1が垂れて、塗膜厚みの均一性を損なうという問題もきわめて重要である。厚みの均一性が損なわれると、電池容量の変動や、リチウム析出などの致命的問題が生じるために

ある。本発明者らの検討により、まだ乾燥されていない活物質層1が垂れるかどうかを判断するせん断速度は1(1/sec)であり、10(Poise)以上であれば垂れを生じることなく均一な厚みで極板が形成できることを見出した。

【0015】さらにせん断速度1(1/sec)のときの粘度 η_1 とせん断速度1000(1/sec)のときの粘度 η_2 との関係が、 $\eta_1 \geq \eta_2$ であることも重要である。これはペースト5がチキソトロピックな性質もしくは、ニュートニア流体であることを示す。 $\eta_1 < \eta_2$ であるということはダイラタントな流動、すなわちせん断がかかると凝集を起こすペーストであることを示し、このようなペーストでは多孔性集電体の孔の中へペーストが充填されにくくとも、本発明者らの検討で判明した。

【0016】本実施の形態における第2の特徴は、ノズル3の先端と集電体2との間の液溜まり6におけるペーストの圧力が0.01~10Kg/cm²の範囲とすることである。このペーストの圧力は集電体の孔の中にペーストを押し込む力となり、適正な範囲が存在することを本発明者らは見出した。前記範囲よりも圧力が小さいと、多孔性集電体2の孔の中にペーストを均一に充填することが不可能で、孔において空洞や気泡を残存し、上記した電池特性における致命的問題が生じる。またこの範囲よりも圧力が高いと、集電体2に強力な押しつけ力がかかり、均一な両面同時塗布が不可能となる。なお前記したペースト圧力は、集電体2にペーストを塗布しているときのノズル内部圧力から、塗布していないときの圧力、すなわちノズルからペーストを垂れ流しているときのノズル内部圧力を差し引いたものである。上記ペーストの圧力は、左右一対のノズル3のそれぞれの先端部の距離と密接に関係している。図1でGAPと示した寸法は、0.1~1mmの範囲とすることが好ましい。この範囲内であれば、液溜まり6の圧力を上記範囲内に設定することができる。

【0017】本実施の形態においては、図3に示すように集電体2の両面に、同時に且つ間欠的に活物質ペースト5を塗布形成し、間欠バターンで極板を製造することも可能である(特願平7-311997、同8-247277等の間欠塗布手段を参照)。間欠バターンとして、リード線の接続部するため活物質層を形成していない部分を塗布工程で形成することで、生産性の向上が図れる。さらに多孔性の集電体は塗布後にリード接続部

を形成しようとすると、集電体の強度が弱いため、活物質層を集電体から剥離させるときに集電体が切断するという生産上の致命的問題がある。本実施の形態のように多孔性の集電体に両面同時塗布することで、生産上の問題は全て解決できる。

【0018】本実施の形態で用いる多孔性集電体は、不織布状、エンボス加工されたもの、金網状やエキスピンド集電体、パンチング状、ラスマタル状の箔を用いることができる。ここでパンチング状とはベタの箔に後加工として金型などで孔を設けるものや、電解箔において箔の形成時点で孔を設けるものも含まれる。集電体は圧延箔に限らず電解箔も用いることができる。さらにひとつの開孔面積が0.01~50mm²の範囲であり、且つ開孔率が10~90%の範囲である多孔性の集電体であることが好ましい。さらに好ましくは、ひとつの開孔面積が0.1~5mm²の範囲であり、且つ開孔率が20~60%の範囲である多孔性の集電体である。開孔面積がこの範囲よりも小さないと、孔無しの集電体と同様となり本発明の効果が損なわれ、この範囲よりも大きいと集電体の強度が不足して、塗布中の切断などの生産上の致命的問題が生じる。また開孔率は前記範囲よりも小さないと、孔無しの集電体と同様となり本発明の効果が損なわれ、この範囲よりも大きいと集電体の強度が不足して、塗布中の切断などの生産上の致命的問題が生じる。また、前記したエンボス加工された集電体の場合、エンボスの凹凸の高さが最大で300μmであることが好ましい。この範囲よりも大きいと、塗布時に左右一対のノズル3の先端にエンボスが接触してしまい、切断などの生産上の致命的問題が生じる。さらに金網状の集電体の場合、一本の金属繊維の直径が2~20μm、10~300メッシュの範囲であることが好ましい。

【0019】次に、本実施の形態の具体例を説明する。多孔性集電体への両面同時塗布機は、塗布幅500mmで所定のスリットギャップを持つ2つのノズルを対向させた塗布ヘッドとその下流側に乾燥炉を備え、且つ集電体の走行系を持つものである。負極用ペーストは、炭素材、CMC及び水を混練したもので、混練条件とCMC及び水の分量の設定で、せん断速度1(1/sec)での粘度 η_1 及びせん断速度1000(1/sec)での粘度 η_2 (Poise)を(表1)に示すような各種ペーストとなるように設定した。

【0020】

【表1】

サンプルNo.	集電体			ベースト垂れ 有・無	極板の剥離脱落 有・無	電圧不良率 (個数)	極板の厚みバラツキ (%)	総合評価	(良好○ 不良×)	
		η_1 (Poise)	η_2 (Poise)							
1	多孔性	1	0.1	0.1	×	○	24	33.8	×	比較例
2	〃	8	0.2	0.1	×	○	19	25.6	×	〃
3	〃	10	0.2	0.1	○	○	0	2.0	○	本実施の形態
4	〃	100	0.5	0.1	○	○	0	1.8	○	〃
5	〃	100	10	0.1	○	○	0	2.2	○	〃
6	〃	100	15	0.1	○	×	4	3.0	×	比較例
7	〃	100	0.5	0.005	○	×	28	22.2	×	〃
8	〃	100	0.5	0.01	○	○	0	2.1	○	本実施の形態
9	〃	100	0.5	10	○	○	0	2.3	○	〃
10	〃	100	0.5	12	○	○	6	38.2	×	比較例
11	孔無し	100	0.5	0.1	○	×	5	2.0	△	〃

【0021】負極用多孔性集電体としては本実施の形態の範囲内である開孔面積が0.2mm²、開孔率50%、厚み10μmの銅箔と、比較例として孔無しの銅箔を用いた。またノズル先端と集電体との間に形成される液溜まりの圧力が(表1)に示すように各種設定して、両面同時塗布により負極用極板を得た。なお乾燥後の極板の総厚みは平均250μmとなるように作成した。正極用ベーストは、LiCoO₂、導電性カーボンプラック、フッ素系樹脂、CMC及び水を混練し、これをアルミ箔の上に前記した両面同時塗布機で塗布して正極板を得た。得られた正負極板をそれぞれ所定幅にスリットして、リチウムイオン2次電池を作成した。得られた電池に対して、以下の評価を行い本実施の形態の効果を確認した。

【0022】(1)塗布後、乾燥前のベーストの垂れ塗布後の目視観察により各サンプル作成時のベースト垂れを確認した。結果を(表1)に示す。

【0023】(2)極板からの活物質層の剥離、脱落目視観察により、塗工後の極板状態における剥離、脱落の有無を確認した。結果を(表1)に示す。

【0024】(3)電圧不良率初期充電を完了した電池を45°Cの恒温で2週間保存した後、取り出して常温に戻した後電圧測定し、3.9V以下であった1000個当たりの個数を求めた。結果を(表1)に示す。

【0025】(4)放電容量常温において一定电流(160mA)、終止電圧(4.2V)で充電を完了した二次電池を、一定电流(160mAから3200mA)で放電して、放電開始から低下する電圧が終止電圧(3V)に達したときの放電容量で比較した。結果を図4に示す。

【0026】(5)サイクル特性常温において一定条件(放電:電流1600mA、終止

電圧3V、充電:電流160mA、終止電圧4.2V)で充放電を繰り返して放電容量を測定し、初期放電容量の90%になったときの充放電回数(サイクル)で比較した。結果を図5に示す。

【0027】(6)極板の厚みバラツキマイクロメーターを用いて、極板200mm四方の厚みを測定し、総厚み250μmに対するバラツキを求めた。結果を(表1)に示す。

【0028】上記評価の結果、 η_1 が10(Poise)以下で且つ他の要因も本実施の形態の範囲内であれば、小さい孔に空洞や気泡を残さず均一に活物質を充填でき、極板の剥離脱落ゼロ、電圧不良率をゼロ、放電容量が大きく且つバラツキを小さく、安定したサイクル特性の良好な電池を作成できることが明らかである。 η_1 がこれよりも高い(サンプルNo.6)と集電体の小さな孔へはベーストは流れ込まず空洞や気泡を残すために極板の剥離脱落が激しく、電圧不良率の悪化と放電容量の低下、サイクル特性の劣化を引き起こした。

【0029】また η_1 が10(Poise)以上で且つ他の要因も本実施の形態の範囲内であれば、塗布直後の活物質層の垂れを生じることなく均一な厚みで極板が形成でき、良好な電池を得ることができた。 η_1 がこれよりも低い(サンプルNo.1, 2)と塗布直後に活物質ベーストの垂れを生じ、極板の厚みバラツキは極度に悪く、その結果、電圧不良率の悪化、放電容量のバラツキが大きい、サイクル特性が悪いという問題が生じた。

【0030】またノズルの先端と集電体との間の液溜まりにおけるベーストの圧力が0.01~10Kg/cm²で他の要因も本実施の形態の範囲内であれば、極板の剥離脱落が無く、良好な電池を作成できることが明らかである。この範囲よりも圧力が小さい(サンプルNo.7)と、集電体の孔に空洞や気泡を残存し、極板の剥離脱落が生じた。さらに電圧不良率が悪化、放電容量の低

下とバラツキが大きい、サイクル特性が悪いという問題が生じた。またこの範囲よりも圧力が高い（サンプルNo.10）と、集電体にノズルから吐出されたペーストの強力な押しつけ圧力がかかり、均一な両面同時塗布が不可能となり、厚みバラツキが極度に大きくなった。その結果、電圧不良率が悪化、放電容量の低下とバラツキが大きい、サイクル特性が悪いという問題が生じた。

【0031】以上の結果から明らかなように、本実施の形態であれば、多孔性の集電体に生産性よく均一にペーストを塗布でき、極板の剥離脱落の抑制、電圧不良率の大幅な低減、放電容量の向上とバラツキ抑制、サイクル特性の向上が図れることは明らかである。

【0032】なお上記実施の形態では負極に関する製造方法を示したが、正極でも全く同様の効果が得られ、またリチウム電池に限らず、ニカド電池やニッケル水素電池においても同様の効果が得られる。

(実施の形態2) 本実施の形態の特徴は、ひとつの開孔面積が $0.01 \sim 50 \text{ mm}^2$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ mm}^2$ の範囲であり、且つ開孔率が $10 \sim 90\%$ 、さらに好ましくは $20 \sim 60\%$ の範囲である多孔性の集電体に実施の形態1に示した製造方法により、活物質層を塗布形成した極板を用いた電池である。集電体の厚みは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $8 \sim 20 \mu\text{m}$ である。実施の形態1と同様の部分はここでは説明を省略する。本実施の形態における多孔性集電体2は図6に示すように等ピッチで多数の孔201を設けたものが最も好ましい。この理由は、孔201が規則的に並んでいる。

* 場合、ペースト塗布時に集電体にかけたテンションにより、均一にテンションがかかるため、シワや切断の発生を抑制できるからである。孔201の形状は円形に特定するものではなく、例えば図7に示すように、角形、菱形いずれても良い。

〔0033〕集電体を用いて、実施の形態1に示した製造方法により活物質層1を設けたときの極板の断面図を図8に示す。従来の極板は孔無し集電体により表裏の活物質層が分離された形であるため、集電体から活物質層が剥離脱落しやすかったが、本実施の形態によれば図8に示すように、活物質層101と活物質層102とが孔201に充填された活物質でつながっているために、多孔性集電体2から活物質が剥離脱落する事がない。さらに、孔201で活物質層101と102とがつながっているため、実質的に表裏が無くなり、巻回電極としたときの外周側と内周側に対するリチウムのドープ・脱ドープを均一とすることができます、電池容量の向上やサイクル特性を向上させることができます。

【0034】本実施の形態の効果を明らかとするため、
 20 以下の検討を行った。孔面積として0.005~55m²の範囲、開孔率が5~95%の範囲で厚みが10μmとした(表2)に示す各種多孔性集電体と、比較例として孔無し集電体に対して、実施の形態1におけるサンプルNo.4の条件と同様にして活物質層を設けた後、リチウムイオン2次電池を作成した。

(0035)

[表2]

サンプルNo.	孔面積 (mm ²)	開口率 (%)	節布時 切断の 有無	厚みバラツキ (%)	圧延時 剥離の 有無	電圧 不良率 (個)	総合 評価	備 考	
								有 無 ○	× (一部有△ 無○)
12	0.005	50	○	1.8	X~△	12		×	比較例
13	0.01	50	○	1.7	△~○	2		○	本実施の形態
14	0.1	50	○	1.7	○	0		○	〃
15	5	50	○	1.5	○	0		○	〃
16	50	50	○	2.8	○	1		○	〃
17	55	50	×	—電池作成不可能—				×	比較例
18	20	5	○	1.5	X~△	21		×	〃
19	20	10	○	1.6	△~○	1		○	本実施の形態
20	20	20	○	1.6	○	0		○	〃
21	20	60	○	1.7	○	0		○	〃
22	20	90	○	3.2	○	2		○	〃
23	20	95	×	—電池作成不可能—				×	比較例
24	0 孔無し 被覆体	0	○	1.8	X~△	13		×	〃

[0036] また評価は

(1) 塗布時における集電体の切断の有無

集電体の幅600mmに対して、テンション5Kgの条件で、塗布中の集電体切断の有無を目視で確認した結果

果を(表2)に示す。

【0037】(2)極板厚みバラツキ

実施の形態1と同様に測定した結果を(表2)に示す。

【0038】(3)プレス時の極板剥離・脱落の有無
塗布、乾燥後の極板を1ton/cmでプレスした後の、集電体からの極板の剥離脱落の有無を目視で確認した結果を(表2)に示す。

【0039】(4)電圧不良率

実施の形態1と同様に測定した結果を(表2)に示す。

【0040】(5)サイクル特性

実施の形態1と同様に測定した結果、図9に示すように本実施の形態の範囲であれば良好であるが、範囲外の比較例(サンプルNo12、18、24)ではサイクル特性が劣化した。

【0041】(6)放電容量

実施の形態1と同様に測定した結果、図10に示すように本実施の形態の範囲であれば良好であるが、範囲外の比較例(サンプルNo12、18、24)では放電容量が低下した。

【0042】サンプルNo12の孔面積が非常に小さい場合には、実質的に孔無し集電体(サンプルNo24)と同様になり、集電体で表裏の活物質層が分離されて本発明の効果が損なわれるのみならず、小さな孔に空気が残存したためサイクル特性の劣化や放電容量の低下が著しかった。またサンプルNo18の開孔率の非常に小さい場合にも、同様に本発明の効果が損なわれた。またサンプルNo17の開孔面積が大きいものやサンプルNo23の開孔率の大きいものでは、塗布時に集電体が切断して製造することができないという致命的問題があった。

【0043】上記評価の結果、本実施の形態の範囲内であれば、集電体の切断やプレス時での極板の剥離脱落が無く安定して製造することができ、さらに小さい孔に空洞や気泡を残さず均一に活物質を充填でき、極板の剥離脱落ゼロ、電圧不良率をゼロ、放電容量を向上させ且つバラツキを小さく、安定したサイクル特性の良好な電池であることが明らかである。

【0044】なお上記実施の形態では負極に関する製造方法を示したが、正極でも全く同様の効果が得られ、またリチウム電池に限らず、ニカド電池やニッケル水素電池においても同様の効果が得られる。

(実施の形態3) 本実施の形態の特徴は、不織布状の集電体に実施の形態1に示した製造方法により、活物質層を塗布形成した極板を用いた電池である。集電体の厚みは5~100μm、さらに好ましくは8~50μmである。実施の形態1と同様の部分はここでは説明を省略する。ここで言う不織布状とは、ナイロンなどの化繊不織布に銅やアルミをメッキした後、化繊を焼成により除去したものや、銅やアルミ纖維を直接不織布として生産したものである。不織布状集電体を用いて、実施の形態1

に示した製造方法により活物質層1を設けたときの極板の断面図を図11に示す。従来の極板は孔無し集電体により表裏の活物質層が分離された形であるため、集電体から活物質層が剥離脱落しやすかったが、本実施の形態によれば図11に示すように、活物質層101と活物質層102とが不織布状集電体2の隙間に入り込んだ活物質でつながっているために集電体2から活物質が剥離脱落することができない。さらに、活物質層101と102とがつながっているため、実質的に表裏が無くなり、巻回電極としたときの外周側と内周側に対するリチウムのドープ・脱ドープを均一とすることができ、サイクル特性を向上させることができる。

【0045】本実施の形態の効果を明らかとするため、不織布状集電体と、比較例として孔無し集電体に対して、実施の形態1におけるサンプルNo4の条件と同様にして活物質層を設けた後、リチウムイオン2次電池を作成した。また評価は実施の形態2と同様に行った結果、実施の形態2と同様の結果が得られた。すなわち、本実施の形態により集電体の切断やプレス時での極板の剥離脱落が無く安定して製造することができ、さらに小さい孔に空洞や気泡を残さず均一に活物質を充填でき、極板の剥離脱落ゼロ、電圧不良率をゼロ、放電容量の向上とバラツキを小さく、安定したサイクル特性の良好な電池であることが明らかである。

【0046】なお上記実施の形態では負極に関する製造方法を示したが、正極でも全く同様の効果が得られ、またリチウム電池に限らず、ニカド電池やニッケル水素電池においても同様の効果が得られる。

(実施の形態4) 本実施の形態の特徴は、エンボス加工された集電体に実施の形態1に示した製造方法により、活物質層を塗布形成した極板を用いた非水電解液電池である。集電体の厚みは5~30μm、さらに好ましくは8~20μmである。実施の形態1と同様の部分はここでは説明を省略する。ここで言うエンボス加工とは、例えば凹凸を設けたロールや金型間に前記集電体を挟み、凹凸を設けたもの等を言う。なお、エンボスの凹凸の高さ、すなわち図12に示す寸法Hが300μm以下が好ましい。これよりも高いと、集電体の両面にペーストを塗布するとき、一对のノズル間のギャップにエンボスが接触あるいは引っかかり、集電体が切断するなどの製造上の致命的問題が生じる。エンボス加工された集電体を用いて、実施の形態1に示した製造方法により活物質層1を設けたときの極板の断面図を図12に示す。従来の極板は孔無し集電体により表裏の活物質層が分離された形であるため、集電体から活物質層が剥離脱落しやすかったが、本実施の形態によれば図12に示すように、活物質層101と活物質層102とがエンボスの凹凸にしっかりと食い込んだ形状をなすため、集電体2から活物質が剥離脱落することができない。図12では集電体2に小さな孔201が設けられており、ここにも活物質は充填

されているため活物質層101と102とがつながっている。従って実質的に表裏が無くなり、巻回電極としたときの外周側と内周側に対するリチウムのドープ・脱ドープを均一とすることができる、サイクル特性を向上させることができる。なお、この小さな孔201は活物質層1と集電体2との剥離、脱落抑制の目的のみの場合には、設ける必要はない。

【0047】本実施の形態の効果を明らかとするため、エンボス加工された集電体と、比較例として孔無し集電体に対して、実施の形態1におけるサンプルNo.4の条件と同様にして活物質層を設けた後、リチウムイオン2次電池を作成した。また評価は実施の形態2と同様に行った結果、実施の形態2と同様の結果が得られた。すなわち、本実施の形態により集電体の切断やプレス時での極板の剥離脱落が無く安定して製造することができ、さらに小さい孔に空洞や気泡を残さず均一に活物質を充填でき、極板の剥離脱落ゼロ、電圧不良率をゼロ、放電容量のバラツキを小さく、安定したサイクル特性の良好な電池であることが明らかである。

【0048】なお上記実施の形態では負極に関する製造方法を示したが、正極でも全く同様の効果が得られ、またリチウム電池に限らず、ニカド電池やニッケル水素電池においても同様の効果が得られる。

（実施の形態5）本実施の形態の特徴は、金網状の集電体に実施の形態1に示した製造方法により、活物質層を塗布形成した極板を用いた電池である。金網状とは図13に示すように銅やアルミの金属繊維7を編んだものであり、集電体の厚みは5～30μm、さらに好ましくは8～20μmである。実施の形態1と同様の部分はここでは説明を省略する。実施の形態1に示した製造方法により活物質層1を設けたときの極板の断面図は図14で示す。従来の極板は孔無し集電体により表裏の活物質層が分離された形であるため、集電体から活物質層が剥離脱落しやすかったが、本実施の形態によれば図14に示すように、活物質層101と活物質層102とが孔702でつながっているために金網7から活物質が剥離脱落することができない。さらに、孔701で活物質層101と102とがつながっているため、実質的に表裏が無くなり、巻回電極としたときの負極における外周側と内周側に対するリチウムのドープ・脱ドープを均一とすることができる、サイクル特性を向上させることができる。

【0049】本実施の形態の効果を明らかとするため、5μmの金属繊維径で100メッシュとした金網を集電体とし、比較例として孔無し集電体に対して、実施の形態1におけるサンプルNo.4の条件と同様にして活物質層を設けた後、リチウムイオン2次電池を作成した。また評価は実施の形態2と同様に行った結果、実施の形態2と同様の結果が得られた。すなわち、本実施の形態により集電体の切断やプレス時での極板の剥離脱落が無く安定して製造することができ、さらに小さい孔に空洞や気泡を残さず均一に活物質を充填でき、極板の剥離脱落ゼロ、電圧不良率をゼロ、放電容量のバラツキを小さく、安定したサイクル特性の良好な電池であることが明らかである。

気泡を残さず均一に活物質を充填でき、極板の剥離脱落ゼロ、電圧不良率をゼロ、放電容量のバラツキを小さく、安定したサイクル特性の良好な電池であることが明らかである。

【0050】なお上記実施の形態では負極に関する製造方法を示したが、正極でも全く同様の効果が得られ、またリチウム電池に限らず、ニカド電池やニッケル水素電池においても同様の効果が得られる。

（実施の形態6）本実施の形態の特徴は、ラス加工された集電体に実施の形態1に示した製造方法により、活物質層を塗布形成した極板を用いた電池である。集電体の厚みは5～30μm、さらに好ましくは8～20μmである。実施の形態1と同様の部分はここでは説明を省略する。ここで言うラス加工とは、金属箔に当ピッチで切れ目を入れ、所定の引っ張りを付与して図15に示すように角形の孔801を形成したものである。さらに必要に応じてこれをプレスし平坦化する。開孔面積や開孔率は実施の形態2と同様でありここでは省略する。

【0051】ラス加工された集電体を用いて、実施の形態1に示した製造方法により活物質層1を設けたときの極板の断面図は図8と同様である。従来の極板は孔無し集電体により表裏の活物質層が分離された形であるため、集電体から活物質層が剥離脱落しやすかったが、本実施の形態によれば図8に示すように、活物質層101と活物質層102とが孔801でつながっているため、集電体8から活物質が剥離脱落することができない。さらに実質的に表裏が無くなり、巻回電極としたときの外周側と内周側に対するリチウムのドープ・脱ドープを均一とすることができる、サイクル特性を向上させることができる。

【0052】本実施の形態の効果を明らかとするため、ラス加工された集電体と、比較例として孔無し集電体に対して、実施の形態1におけるサンプルNo.4の条件と同様にして活物質層を設けた後、リチウムイオン2次電池を作成した。また評価は実施の形態2と同様に行った結果、実施の形態2と同様の結果が得られた。すなわち、本実施の形態により集電体の切断やプレス時での極板の剥離脱落が無く安定して製造することができ、さらに小さい孔に空洞や気泡を残さず均一に活物質を充填でき、極板の剥離脱落ゼロ、電圧不良率をゼロ、放電容量のバラツキを小さく、安定したサイクル特性の良好な電池であることが明らかである。

【0053】なお上記実施の形態では負極に関する製造方法を示したが、正極でも全く同様の効果が得られ、またリチウム電池に限らず、ニカド電池やニッケル水素電池においても同様の効果が得られる。

【0054】また、本発明の電池は多孔性集電体の表裏の活物質層重量差が±5%以内である場合、特に±3%以内であることが望ましい。

【0055】

【発明の効果】以上述べたところから明らかなように本発明は、多孔性の集電体に生産性よく均一にペーストを塗布でき、極板の剥離脱落の抑制、電圧不良率の大幅な低減、放電容量の向上とバラツキ抑制、サイクル特性の向上が図れることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる第1の実施の形態を示す略示構成図である。

【図2】本発明にかかる第1の実施の形態におけるペーストの粘度範囲を示すである。

【図3】本発明にかかる第1の実施の形態を示す略示構成図である。

【図4】本発明にかかる第1の実施の形態における放電容量の測定結果である。

【図5】本発明にかかる第1の実施の形態におけるサイクル特性の測定結果である。

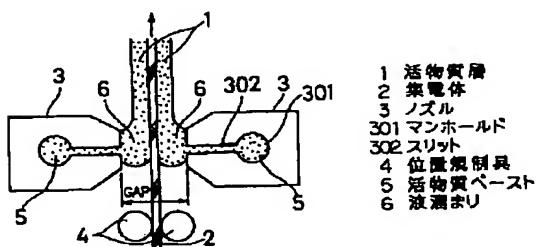
【図6】本発明にかかる第2の実施の形態における集電体の平面図である。

【図7】本発明にかかる第2の実施の形態における集電体の孔形状の概略図である。

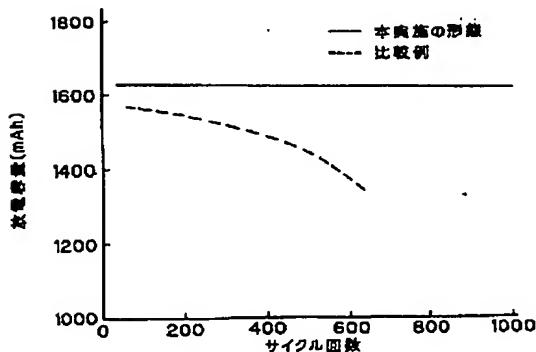
【図8】本発明にかかる第2の実施の形態における極板の断面図である。

【図9】本発明にかかる第2の実施の形態における放電*

【図1】



【図5】



* 容量の測定結果である。

【図10】本発明にかかる第2の実施の形態におけるサイクル特性の測定結果である。

【図11】本発明にかかる第3の実施の形態における極板の断面図である。

【図12】本発明にかかる第4の実施の形態における極板の断面図である。

【図13】本発明にかかる第5の実施の形態における集電体の平面図である。

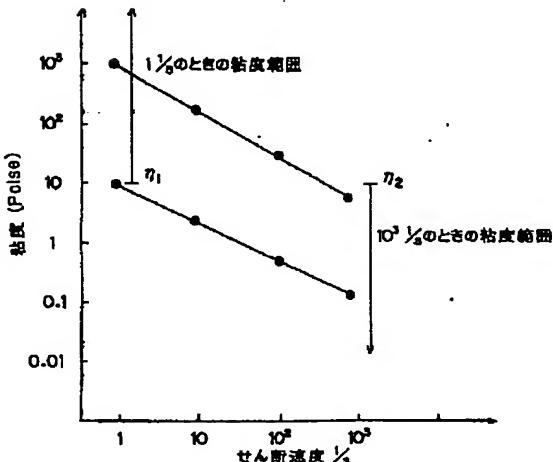
10 【図14】本発明にかかる第5の実施の形態における極板の断面図である。

【図15】本発明にかかる第6の実施の形態における集電体の平面図である。

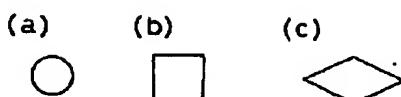
【符号の説明】

- 1 活物質層
- 2 集電体
- 3 ノズル
- 4 位置規制具
- 5 活物質ペースト
- 6 液溜まり
- 7 金網
- 8 ラス加工集電体

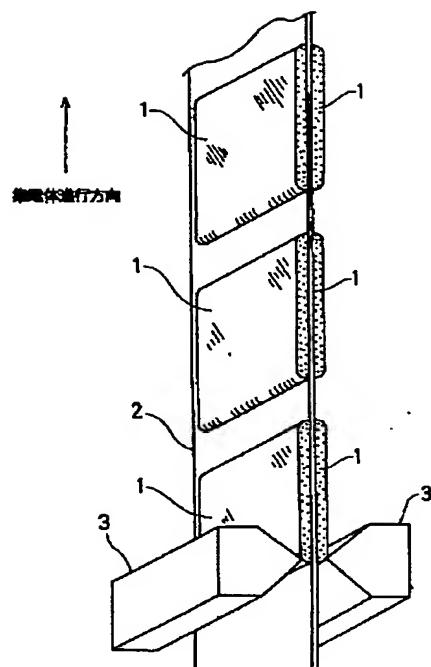
【図2】



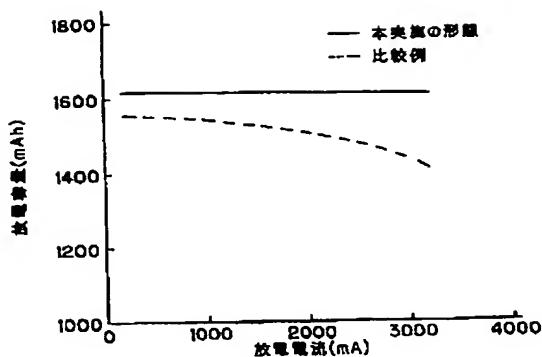
【図7】



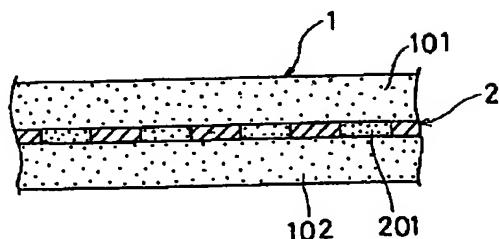
【図3】



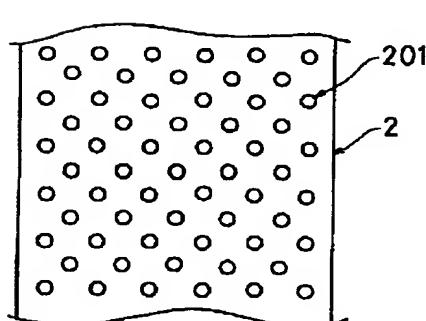
【図4】



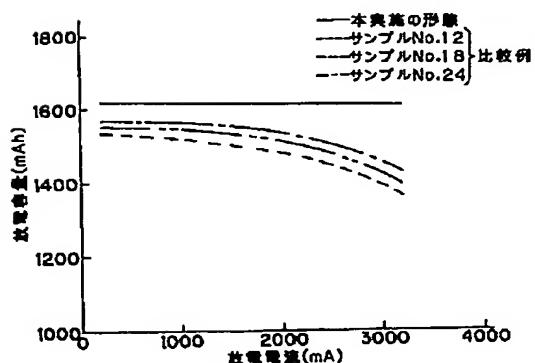
【図8】



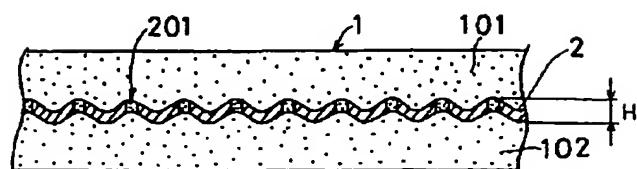
【図6】



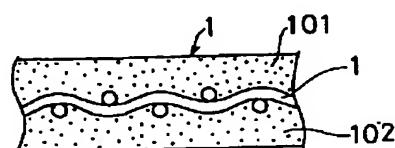
【図9】



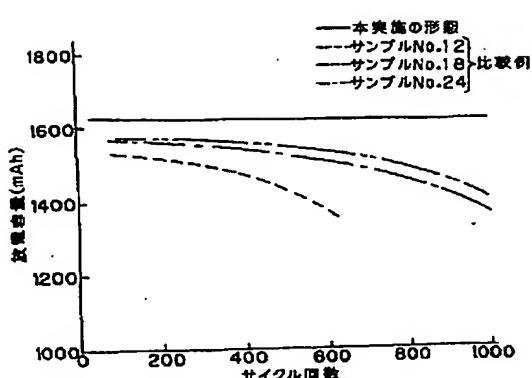
【図12】



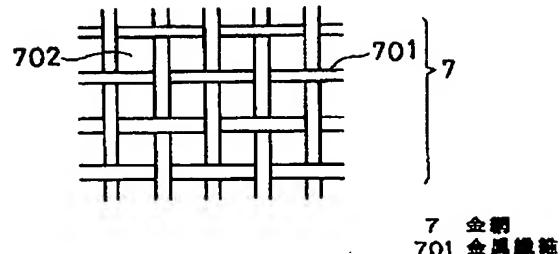
【図14】



【図10】



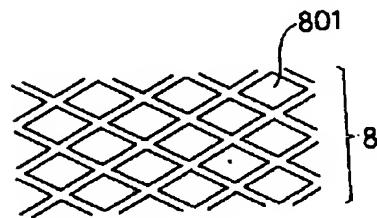
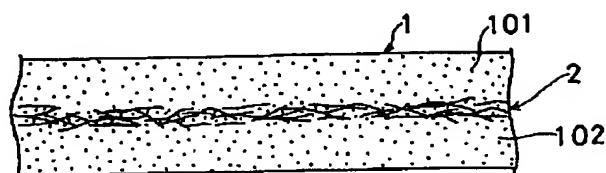
【図13】



【図15】

8 ラス加工集電体

【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 佐見津 德昭
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

This Page Blank (uspto)